

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 39 559 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
B 01 D 69/12
B 01 D 67/00
B 01 D 61/00

21 Aktenzeichen: 101 39 559.0
22 Anmeldetag: 10. 8. 2001
43 Offenlegungstag: 20. 2. 2003

DE 101 39 559 A 1

71 Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

72 Erfinder:
Hying, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 46414 Rhede, DE;
Hörpel, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 48301 Nottuln,
DE; Ebert, Katrin, Dipl.-Chem. Dr., 21502
Geesthacht, DE; Ohlrogge, Klaus, 21502
Geesthacht, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Hybridmembran, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Membran

57 Beschrieben wird eine Hybridmembran, die die Vorteile der anorganischen Membranen, wie die Lösungsmittelbeständigkeit und Stabilität, mit den Vorteilen der organischen Membranwerkstoffe verbindet.
Die beschriebene Hybridmembran besteht aus einer keramischen Trägerschicht und einer organischen selektiv trennenden Schicht. Hierbei können die Trenneigenschaften der Membrane ganz gezielt durch Variation der Polymere bzw. der Behandlungsweise der Polymerwerkstoffe bzw. durch die Herstellbedingungen der polymeren selektiven Trennschicht eingestellt werden.

DE 101 39 559 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Hybridmembran, aus einem anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff mit einer organischen selektiv wirkenden Trennschicht.

[0002] Keramische Membranen sind seit mehr als 10 Jahren bekannt und werden aufgrund ihres doch recht hohen Preises immer dort eingesetzt, wo entweder eine gute Temperaturbeständigkeit ($> 80^{\circ}\text{C}$) oder eine gute Chemikalienbeständigkeit gewährleistet werden muss. Kommerziell verfügbar sind diese Membranen für die Mikrofiltration und für Ultrafiltrationsanwendungen. Auch wird in letzter Zeit von verschiedenen Anwendungen in der Pervaporation bzw. in der Nanofiltration berichtet (K.-V. Peinemann und S. P. Nunes, Membrane Technology; 2001, VCH-Verlag).

[0003] Die keramischen Materialien der Trennschichten, welche in den letztgenannten Anwendungen eingesetzt werden, sind nanopartikulär und besitzen eine sehr große Oberfläche. Dies und die Begrenzung auf Werkstoffe wie γ -Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid bewirkt, dass diese Membranen nicht die geforderte Säure- bzw. Alkalibeständigkeit besitzen. Umkehrosmose-Membranen und Membranen, welche nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus trennen, sind aus keramischen Werkstoffen nicht zugänglich.

[0004] Polymere Membranen aus den verschiedensten Polymeren sind für weite pH-Bereiche und viele Anwendungen relativ kostengünstig erhältlich. Allerdings sind die meisten Materialien nicht Lösungsmittelbeständig bzw. nicht bei Temperaturen über 80°C beständig.

[0005] Es gibt zur Zeit viele Untersuchungen zur Verbesserung dieser Eigenschaften an Polymermembranen und es werden auch ständig neue Polymerwerkstoffe mit einem weiteren Einsatzbereich entwickelt. Allerdings gibt es zwei Punkte, die einer deutlichen Erweiterung des Einsatzgebietes der Polymermembranen im Wege stehen. Zum einen stehen keine ausreichend beständigen polymeren Trägerwerkstoffe wie Trägervliese zur Verfügung und zum zweiten sind alle Polymere bei höheren Temperaturen plastisch verformbar. Dies bewirkt eine Kompaktierung der gesamten Membrane, wenn diese unter Druckbeaufschlagung bei höheren Temperaturen betrieben wird. Diese Kompaktierung führt dann soweit, dass das Porengefüge einer Membran komplett zusammengedrückt wird und anschließend kein Filtrat mehr durch die Membran hindurch treten kann. Bei Nutzung solcher Membrane in einem mittleren Temperaturbereich kommt es zu einem von den Anwendern zu akzeptierenden Flussabfall.

[0006] Ein weiterer Nachteil der Polymerwerkstoffe ist, dass diese durch Lösungsmittel oder Öle an- oder aufgelöst werden können oder dass die Öle eine weichmachende Wirkung haben. Diese drei Effekte führen alle dazu, dass entweder das Trennvermögen der Membran beeinträchtigt wird, oder dass die Membran auch schon bei recht niedrigen Temperaturen kompaktiert. Letztendlich führt eine Kompaktierung immer dazu, dass die Membran geringere Flussleistungen aufweist bzw. aufgrund von zu geringen Flüssen unbrauchbar wird.

[0007] Somit lässt sich festhalten, dass polymere Membranwerkstoffe sehr viel mehr vermögen, als die polymeren Membranen zur Zeit leisten. Die Schwachstelle der polymeren Membranen sind nicht die Werkstoffe, oder die selektiven Schichten. Diese lassen sich durch geschickte Materialauswahl und chemische Modifizierung für die Trennaufgabe maßschneidern. Der Schwachpunkt der polymeren Membranen ist die polymer Stützstruktur der Membranen. Die polymeren Trägervliese und die polymeren asymmetrischen Trägermembranen (Mit Porenweiten von bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$) halten den Anforderungen nicht stand.

[0008] In DE 199 12 582 wird versucht, die Stabilität der Membranen dadurch zu erhöhen, dass in die Polymermatrix anorganisches Metall-oxid-Pulver eingemischt wird, welches die Stabilität erhöht. Durch die Zumischung des anorganischen Füllstoffes wird erreicht, dass die Porenstruktur der Membran auch dann erhalten bleibt, wenn diese beispielsweise im Luftstrom getrocknet wird. Eine Kompaktierung der Membran bei höheren Temperaturen wird aber auch durch diese Methode nicht vermieden.

[0009] Aus WO 99/62620 ist ein ionenleitender Verbundwerkstoff, der als Membran eingesetzt werden kann, bekannt, wobei die Ionenleitung unter anderem durch Beifügen von ionenleitenden Polymeren zum Verbundwerkstoff erreicht wurde. Diese Polymeren sind allerdings nicht als trennaktive Schicht vorhanden, sondern ziehen sich, damit eine Ionenleitung stattfinden kann, durch die gesamten Poren von einer zur anderen Seite des Verbundwerkstoffes.

[0010] In WO 99/62624 werden Verbundwerkstoffe mit hydrophoben Eigenschaften, die als Membran eingesetzt werden können, beschrieben, die an den inneren und äußeren Oberflächen Polymere aufweisen können. Diese Polymeren stellen nicht die trennaktive Schicht dar, sondern dienen der Herstellung der Hydrophobizität des Verbundwerkstoffes. Die Polymeren werden bei der Herstellung dieser Verbundwerkstoffe dem Sol, aus welchem eine Suspension, die auf einen Träger aufgebracht und verfestigt wird, zugegeben. Auf diese Weise verteilt sich das Polymer über den gesamten Querschnitt des Verbundwerkstoffes. Die Porengröße dieses Verbundwerkstoffes wird durch die anorganischen Partikel bestimmt.

[0011] Aufgabe war es daher, eine Membran mit den positiven Trenneigenschaften einer Polymermembran zu entwickeln, welche bei höheren Temperaturen und bei Einwirken von Ölen oder Lösungsmitteln eine genügend große Stabilität aufweist und die kostengünstig gefertigt werden kann.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Hybridmembran, die eine polymere Trennschicht und einen keramischen Trägerwerkstoff aufweist, die Trenneigenschaften einer Polymermembranen und weitestgehend die chemische Beständigkeit und die Druckbeständigkeit einer keramischen Membran aufweist. Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, dass die Methoden der Herstellung von polymeren Membranen sehr leicht auf einen flexiblen anorganischen chemisch beständigen und druck stabilen Trägerwerkstoff anwendbar sind.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Hybridmembran gemäß Anspruch 1, mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird.

[0014] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, und die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Lösung eines organischen Polymers auf einen keramischen Träger aufgebracht und eine Polymerschicht auf dem Träger gebildet wird.

[0015] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Membran in druckgetriebenen Membranprozessen, in der Nanofiltration, Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Mikrofiltration, in der Pervaporation bzw. in der Dampfpermeation, in einem Membranreaktor

oder als Membran in der Gastrennung.

[0016] Die erfindungsgemäßen Hybridmembranen haben den Vorteil, dass sie wesentlich temperatur- und formstabiler sind als reine organische Polymermembranen, Polymermembranen auf Polymerträgern oder als Polymermembranen, denen anorganische Stoffe beigemischt wurden. Insbesondere bleibt bei den erfindungsgemäßen Membranen die gewünschte Selektivität und der Fluß der Trennschicht auch bei höheren Temperaturen und bei höherem Druck erhalten, d. h. das unerwünschte Phänomen der Kompaktierung der Membran wird vermieden. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Hybridmembranen chemikaliertolerant und insbesondere stabil gegen die gängigen Lösungsmittel.

[0017] Die erfindungsgemäße Hybridmembran, kann außerdem eine keramische Trägerstruktur aufweisen, die dünn und flexibel ist, so dass die Hybridmembran ebenfalls flexibel ist. Die Hybridmembranen implizieren bei der Wahl der Module und Housings deshalb nahezu keinerlei Begrenzungen gegenüber reinen Polymermembranen.

[0018] Die erfindungsgemäße Hybridmembran wird im nachfolgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein sollen.

[0019] Die erfindungsgemäße Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird.

[0020] Als anorganische stoffdurchlässige Trägerwerkstoffe bieten sich z. B. Mikroglasfaservliese, Metallvliese, dichte Glasfasergewebe oder Metallgewebe aber auch Keramik- oder Kohlefaser-Vliese oder -Gewebe an. Dem Fachmann ist klar, dass hier auch alle anderen bekannten, vorzugsweise flexiblen mit offenen Poren oder Öffnungen in der entsprechenden Größe versehenen Werkstoffe als Trägerwerkstoffe vorhanden sein können. Beispielhaft seien Streckmetalle oder laserpunktierte Bleche oder Folien aus Metallen genannt.

[0021] Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Hybridmembranen anorganische Trägerwerkstoffe auf, die Porenweiten von kleiner 20 µm aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Trägerwerkstoffe, eine Porenweite von weniger als 1 µm und ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,25 µm auf.

[0022] Der anorganische stoffdurchlässige Trägerwerkstoff kann ein keramischer Verbundwerkstoff sein. Vorzugsweise weist der anorganische Trägerwerkstoff ein Oxid ausgewählt aus Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder SiO_2 auf. Ebenso bevorzugt weist der anorganische Trägerwerkstoff ein Material, ausgewählt aus Keramik, SiC , Si_3N_4 , C, Glas, Metall oder Halbmetall auf.

[0023] Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Hybridmembran einen flexiblen anorganischen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff, der auf einem anorganischen Träger basiert, auf dem und/oder in dem eine Suspension aus einer anorganischen Komponente und einem Sol verfestigt wurde. Das in der erfindungsgemäßen Membran vorhandene Trägermaterial kann Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien umfassen. Vorzugsweise weist der stoffdurchlässige Trägerwerkstoff Gewebe, Vliese, Sinterpulver oder Sinterfasern aus Metall, Glas, Keramik oder eine Kombination dieser Materialien auf. Ebenso kann der stoffdurchlässige Trägerwerkstoff Gewebe oder Vliese aus Kohlefasern aufweisen. Der stoffdurchlässige Trägerwerkstoff kann auch ein Material sein, welches selbst als Mikrofiltrationsmembran, Ultrafiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran oder Gasseparati-

onsmembran verwendet werden kann. Es sind also auch solche Materialkombinationen als Trägerwerkstoffe verwendbar, bei welchen eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran als Schicht auf und/oder in einen Träger oder in und/oder auf eine Mikro-, Nano- und/oder Ultrafiltrationsmembran aufgebracht wurde.

[0024] Die Herstellung solcher Verbundwerkstoffe ist in WO 99/15262 ausführlich beschrieben. Typische Beispiele für solche Verbundwerkstoffe sind z. B. keramische Membranen, die unter der Bezeichnung CREAMFILTER von der Fa. Creavis GmbH, Marl zu beziehen sind. Unter den Typenbezeichnungen CREAMFILTER Z240S; Z100S und Z25S sind Verbundwerkstoffe auf Basis von Stahlgewebe, auf welchem eine Suspension von Aluminiumoxid-Partikeln in einem Zirkonsol verfestigt wurde, erhältlich. Entsprechend ihrer Typenbezeichnung weisen diese Verbundwerkstoffe Poren mit einem mittleren Porendurchmesser von 240 nm, 100 nm und 25 nm auf.

[0025] All die in WO 99/15262 beschriebenen Verbundwerkstoffe basieren auf Verbundwerkstoffen, die ein anorganisches bzw. keramisches Material aufgebracht auf und in einen porösen Träger aufweisen. Die erfindungsgemäße Hybridmembran kann als Trägerwerkstoff sowohl die nachfolgend beschriebenen Verbundwerkstoffe als auch die diesen zugrundeliegenden Träger aufweisen.

[0026] Die Verbundwerkstoffe weisen als Basis zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger auf. Auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers weist der Träger zumindest eine anorganische Komponente auf, die im Wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist. Unter dem Inneren eines Trägers werden die Hohlräume oder Poren des Trägers verstanden.

[0027] Die Verbundwerkstoffe können durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf eine durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder auf und im Träger verfestigt wird, erhalten werden.

[0028] Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weisen die Verbundwerkstoffe einen Träger, der zumindest ein Metall aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z. B. Ziehen, Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern, oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.

[0029] Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff,

Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, amorphen Substanzen, Verbundwerkstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z. B. Asbest, Glasfasern, Steinwollfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte oder beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die zumindest verwobene Fasern aus Glas, Metall oder Legierungen aufweisen. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z. B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welche vorzugsweise eine Maschenweite von 5 bis 500 µm, besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 µm, aufweisen.

[0030] Der Träger der Verbundwerkstoffe kann aber auch zumindest ein Streckmetall mit einer Porengröße von 5 bis 500 µm aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.

[0031] Die Verbundwerkstoffe weisen vorzugsweise einen Träger auf, der zumindest Aluminium, Silicium, Kobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismut, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.

[0032] Die in den Verbundwerkstoffen vorhandene anorganische Komponente kann zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z. B. TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , BC, SiC, Fe_3O_4 , SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphite, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Aluminosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z. B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20% nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z. B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

[0033] Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korn-

größe von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10000 nm, besonders bevorzugt von 10 bis 150 nm oder von 300 bis 1000 nm, vor.

[0034] Es kann vorteilhaft sein, wenn die verwendeten Verbundwerkstoffe zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest einer anorganischen Komponente aufweisen. Das Korngrößenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff beträgt von 1 : 1 bis 1 : 10000, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 100. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen in dem Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 zu 1 bis 1 zu 0,01 betragen.

[0035] Die Stoffdurchlässigkeit der Verbundwerkstoffe kann durch die Korngröße der verwendeten anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen Größe begrenzt werden.

[0036] Der Verbundwerkstoff kann zumindest eine katalytisch aktive Komponente aufweisen. Die katalytisch aktive Komponente kann mit der anorganischen Komponente identisch sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn die anorganische Komponente an der Oberfläche katalytisch aktive Zentren aufweist.

[0037] Der in der erfindungsgemäßen Hybridmembran als Trägerwerkstoff vorzugsweise verwendete Verbundwerkstoff ist vorzugsweise ohne Zerstörung des Verbundwerkstoffes, biegsam bzw. flexibel ausgeführt. Vorzugsweise ist der Verbundwerkstoff auf einen Radius bis herab zu 5 m, besonders bevorzugt bis herab zu 500 mm und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 25 mm biegsam.

[0038] Die erfindungsgemäße Hybridmembran kann als Trennschicht eine gasdichte Polymerschicht aufweisen. Unter gasdicht wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass ein Gas durch die Trennschicht nicht in laminarer Strömung hindurchtreten kann. Vielmehr findet die Trennung z. B. von Gasgemischen an der Trennschicht dadurch statt, dass die Gase des zu trennenden Gasgemisches mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Membran hindurch diffundieren bzw. transportiert werden.

[0039] Die gasdichte Polymerschicht kann z. B. aus Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol, Methylcellulose oder Celluloseacetat oder einem Polymergemisch, welches zumindest eine der genannten Verbindungen aufweist, bestehen oder diese Verbindungen oder Modifikationen dieser Verbindungen aufweisen. Darüber hinaus können die polymeren Ausgangsstoffe zur Bildung der gasdichten Schichten vernetzbare, insbesondere UVvernetzbare Gruppen enthalten.

[0040] Es ist ebenso möglich, dass die Hybridmembran an Stelle der gasdichten Trennschicht eine poröse Trennschicht mit definierten Poren, aufweist. Vorzugsweise weist die Hybridmembran eine poröse Trennschicht mit Poren mit einer Größe von 0,5 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 50 nm und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 10 nm auf.

[0041] Die poröse Trennschicht ist vorzugsweise eine Polymerschicht, die zumindest ein Polymer, ausgewählt aus einem Polyimid, einem Polyamid, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyolefin, Polyamidimid, Polyetherimid, Polysulfon und/oder Polyethersulfon oder zumindest ein anderes membranbildendes Polymer oder dessen Modifikationen aufweist.

[0042] Die erfindungsgemäßen Hybridmembranen weisen vorzugsweise eine Polymerschicht mit einer Dicke von 0,5 bis 10 µm, vorzugsweise 1 bis 8 µm auf, wobei die porösen Trennschichten dickere Schichten als die gasdichten Trennschichten aufweisen. Bevorzugte gasdichte Polymerschichten weisen Schichtdicken von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise von 1,25 bis 3,75 µm und ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 2,75 µm auf. Bevorzugte poröse Polymerschichten wei-

sen Schichtdicken von 5 bis 50 µm, vorzugsweise von 5,5 bis 20 µm und ganz besonders bevorzugt von 5,5 bis 10 µm auf.

[0043] Die erfindungsgemäße Hybridmembran ist vorzugsweise flexibel, ganz besonders bevorzugt lässt sich die erfindungsgemäße Membran auf einen Radius bis herab zu 5 m, vorzugsweise bis herab zu 500 mm, besonders bevorzugt bis herab zu 25 mm und ganz besonders bevorzugt auf einen Radius bis herab zu 5 mm biegen.

[0044] Die erfindungsgemäße Hybridmembran wird vorzugsweise mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, und die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird, welches sich dadurch auszeichnet, dass eine Lösung eines organischen Polymers auf den anorganischen Trägerwerkstoff aufgebracht und eine Polymerschicht auf dem Träger gebildet wird.

[0045] Die Durchführung des Verfahrens kann auf verschiedene Arten erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Durchführung des Verfahrens in den nach dem Stand der Technik bekannten Anlagen und Vorrichtungen zur Herstellung von Polymermembranen mit dem Unterschied, dass anstelle der polymeren Trägermembran bzw. anstelle des polymeren Trägervlieses der anorganische Trägerwerkstoff eingesetzt wird. Dieser anorganische Trägerwerkstoff ist vorzugsweise so beschaffen, dass die Poren, Maschen bzw. Öffnungen weniger als 20 µm im Durchmesser betragen. Besonders bevorzugt ist der Trägerwerkstoff flexibel und weist in Maschinenrichtung eine entsprechend gute Zugfestigkeit, vorzugsweise eine Zugfestigkeit von mindestens 5 N/cm, besonders bevorzugt von mindestens 20 N/cm auf. Ganz besonders bevorzugt weist der Trägerwerkstoff in Maschinenrichtung eine Zugfestigkeit von mindestens 50 N/cm, vorzugsweise 100 N/cm auf, insbesondere bei der Verwendung von Glas- oder Stahlgeweben.

[0046] Durch die Verwendung von Trägerwerkstoffen mit einer hohen Zugfestigkeit wird erreicht, dass auch die Hybridmembran eine ähnlich hohe Zugfestigkeit wie der Trägerwerkstoff aufweist.

[0047] Als Trägerwerkstoffe werden vorzugsweise Mikroglasfaservliese, Metallvliese, dichte Glasfasergewebe oder Metallgewebe aber auch Keramik- oder Kohlefaser-Vliese und Gewebe eingesetzt. Dem Fachmann ist klar, dass auch alle andern bekannten flexiblen mit offenen Poren oder Öffnungen in der entsprechenden Größe versehenen Werkstoffe eingesetzt werden können.

[0048] Ganz besonders geeignet als Trägerwerkstoff für das Verfahren zur Herstellung von Hybridmembranen sind flexible stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, die aus keramischen oder oxidischen Partikeln, vorzugsweise SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ oder SiO₂ und einem Träger, der vorzugsweise eine Keramik, Kohlenstoff, ein Glas, ein Metall oder ein Halbmetall, besonders bevorzugt in Form von Fasern aufweist, bestehen. Diese weisen vorzugsweise Porenweiten von kleiner 20 µm, besonders kleiner 1 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,25 µm auf. Solche Trägerwerkstoffe sind unter der Bezeichnung CREAFILTER von der Fa. Creavis, Marl zu beziehen. Für unsere Versuche nutzten wir vor allem die Typen Z240S; Z100S und Z25S.

[0049] Die Begrenzung auf eine möglichst geringe Porenweite bei den verwendeten Trägerwerkstoffen ist vorteilhaft, da zu große Poren die Polymerlösung zu weit in die Membrane saugen würden, was zu einem unnötig großen Flusswiderstand bei der fertigen Membrane führt. Zu kleine Poren können aber auch einen nachteiligen Effekt haben, da in einigen Fällen die Haftung der Polymerschicht dadurch zu

gering wird und es während der Anwendung zu einer Delaminierung und somit zur vollständigen Zerstörung der Membrane kommt. Aus diesem Grund weisen die vorzugsweise verwendeten Trägerwerkstoffe eine Mindestporenweite von 5 nm, vorzugsweise von 10 nm und ganz besonders bevorzugt von 25 nm auf.

[0050] Die Herstellung solcher als Trägerwerkstoffe einsetzbarer Verbundwerkstoffe wird z. B. in WO 99/15262 ausführlich beschrieben und beruht auf dem Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf eine durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und Verfestigen der Suspension durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder auf und im Träger verfestigt wird. Der Träger kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z. B. Asbest, Glasfasern, Steinwollfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte oder beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die zumindest verwobene Fasern aus Glas, Metall oder Legierungen aufweisen. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Glas, Stahl oder Edelstahl, wie z. B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welche vorzugsweise eine Maschenweite von 5 bis 500 µm, besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 µm, aufweisen. Das Verfestigen der Suspension erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur 50 bis 1000°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 50 bis 100°C für 10 min bis 5 Stunden oder bei einer Temperatur von 101 bis 800°C für 1 Sekunde bis 10 min, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 350 bis 550°C.

[0051] Die Beschichtung des Trägerwerkstoffes mit der Lösung, die zumindest ein Polymer aufweist, zur Herstellung der Hybridmembranen kann nach dem Stand der Technik durch Rakelbeschichtung, Sprühen, Aufwalzen, Drucken oder durch Dip-Coating Techniken erfolgen. Die Auftragungsdicke der Polymerlösung beträgt vorzugsweise kleiner 250 µm, besonders bevorzugt kleiner 100 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner 50 µm. Die Auftragungsdicke kann z. B. durch sogenannte Recoatingsysteme beeinflusst werden.

[0052] Die Bildung der Polymerschicht kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. In der ersten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerschicht durch Entfernen des Lösungsmittels bei einer Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 125°C, von 126 bis 250°C oder von 251 bis 350°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 260 bis 340°C gebildet. Als Polymerlösung wird vorzugsweise eine Lösung von Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol, Methylcellulose oder Celluloseacetat oder einem Polymergemisch, welches zumindest eine der genannten Verbindungen aufweist, eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich

die bekannten Lösungsmittel, die in der Lage sind die genannten Polymeren zu lösen, wie z. B. Toluol, Benzin-Fractionen, THF, aber auch Wasser und andere bekannte Lösungsmittel.

[0053] Bei der zweiten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polymerschicht durch Fällung in einem Fällmittelbad gebildet. Bei diesem Verfahren wird eine hochviskose Lösung eines Polymers auf den anorganischen Trägerwerkstoff aufgebracht und diese Anordnung dann in ein Fällungsbad, welches ein Fällungsmittel, wie z. B. Wasser, enthält, gegeben. Durch den Kontakt mit dem Fällungsmittel fällt aus der hochviskosen Polymerlösung eine Polymerschicht aus. Diese weist je nach Fällungsbedingungen und gewähltem Lösungsmittel eine bestimmte mittlere Porengröße auf.

[0054] Besonders bevorzugt wird die Polymerschicht aus einer Polymerlösung ausgefällt, die zumindest ein Polymer, ausgewählt aus einem Polyimid, einem Polyamid, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyolefin, Polyamidimid, Polyetherimid, Polysulfon und/oder Polyethersulfon, aufweist. Als Lösungsmittel eignen sich alle bekannten Lösungsmittel, die in der Lage sind die Polymeren zu lösen, und mit dem Fällmittel in jedem Verhältnis mischbar sind. Insbesondere werden bei Verwendung des Fällmittels Wasser N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid oder Dimethylformamid verwendet.

[0055] Es kann vorteilhaft sein, wenn die gefällte Polymerschicht in einem nachfolgenden Schritt bei einer Temperatur von 50 bis 500°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, von 151 bis 250°C oder von 251 bis 500°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 300 bis 450°C getrocknet wird.

[0056] Der Polymerwerkstoff, der für die Bildung der Polymerschicht eingesetzt wird, kann sich durch die genannten Temperaturbehandlungen bei beiden Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens chemisch verändern. Eine solche chemische Veränderung kann z. B. eine radikalisch, thermisch oder photo induzierte Vernetzungsreaktion oder eine teilweise Pyrolyse unter Vernetzung des Polymers sein. Diese nachfolgende Veränderung des Polymers führt dazu, dass die Polymerschicht in den meisten Lösungsmitteln unlöslich wird. Eine nachfolgende Vernetzungsreaktion als chemische Veränderung kann auch durch eine Bestrahlung mit Elektronen oder anderen Strahlungen initiiert werden, so z. B. durch eine UV-Bestrahlung, wenn die Ausgangspolymerschichten UV-vernetzbar Gruppen enthalten oder durch Niedrigenergieelektronenstrahlen.

[0057] Anwendung finden die erfindungsgemäßen Hybridmembranen in vielen Bereichen. Aufgrund der Möglichkeit die selektive Schicht auf eine Trennaufgabe maßzuschneidern, ergeben sich Vorteile in der Gaspermeation, der Pervaporation, der Nanofiltration, der Ultra- und der Mikrofiltration. Ebenso sind Anwendungen als Membranreaktor, auch bei höheren Temperaturen, gut vorstellbar.

[0058] Die erfindungsgemäßen Hybridmembrane können deshalb z. B. als Membran in druckgetriebenen Membranprozessen, in der Nanofiltration, in der Umkehrosmose, in der Ultrafiltration oder in der Mikrofiltration verwendet werden.

[0059] Ebenso können die erfindungsgemäßen Hybridmembrane als Membran in der Pervaporation bzw. in der Dampfpermeation sowie als Membran in einem Membranreaktor eingesetzt werden.

[0060] Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Hybridmembran, insbesondere einer Hybridmembran, die eine gasdichte Trennschicht aufweist, als Membran in der Gastrennung ist ebenso möglich.

[0061] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Hybridmem-

branen liegen vor allem in der größeren Beständigkeit der Membranen bei hohen Drucken, bei hohen Temperaturen oder in Lösungsmitteln und Säuren und Basen. Die größere Beständigkeit bei hohen Drucken wird bei der Gasseparation ausgenutzt, da die erfindungsgemäßen Hybridmembrane stabiler sind und bei Drucken von bis zu 40 bar nicht kompaktieren. In der Pervaporation und der Dampfpermeation werden die besseren Beständigkeiten gegenüber verschiedensten organischen Lösungsmitteln sowie die verbesserte Temperaturbeständigkeit ausgenutzt. Bei den Filtrationsanwendungen nutzt man ebenfalls die deutlich bessere Druckbeständigkeit aus, da bei Drucken von 20 bar in Nanofiltrationsanwendungen die meisten Polymermembranen stark kompaktieren und daher die Flüsse durch die Membran deutlich geringer sind als diese allein von der selektiven Trennschicht her wären.

[0062] Durch die trotz des keramischen Trägers noch vorhandene Flexibilität der erfindungsgemäßen Hybridmembran und ihrer geringen Dicke ist diese auch Anwendungen zugänglich, die bis jetzt nur den weichen bzw. flexiblen Polymermembranen bzw. Polymermembranen mit anorganischen Füllstoffen zugänglich waren.

[0063] Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Hybridmembranen sowie das Verfahren zur Herstellung solcher Hybridmembranen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Beispiele

1. In einer Beschichtungsanlage wird eine anorganische flexible keramische CREAMFILTER Membrane des Typs Z25S, (Creavis GmbH, Marl) als zu beschichtendes Material vorgelegt. Hierauf wird eine ca. 50 µm dicke Schicht einer PDMS-Lösung durch ein Recoating-System aufgetragen und anschliessend in einem Trocknungsofen bei 110°C getrocknet. Die Bahngeschwindigkeit betrug 1,0 m/min Nach der Trocknung wurde die Membrane wieder aufgerollt und weiter verarbeitet. Die Beschichtungslösung bestand aus 8,5% PDMS, 1,37% Vernetzer und 0,084% eines Katalysators in THF. Als Einsatzprodukte wurden folgende von der Fa. Wacker erhältliche Chemikalien eingesetzt: Dehesive 930; Vernetzer V93 und der Katalysator Ol. Es wurde eine gasdichte Hybridmembran erhalten, die zur Gastrennung eingesetzt werden kann.

2. Die gemäss Beispiel 1 erhaltene Membrane wird in einem nachfolgenden Schritt mit einer Strahlendosis von 69 kGy aus einem Niedrigenergiebeschleuniger des Typs LEA (Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig e. V.) unter Luftatmosphäre bestrahlt. Es wurde eine in organischen Lösungsmitteln unlöslich vernetzte PDMS-Membran erhalten, die keinerlei Delaminierungstendenzen aufweist und die für die Gastrennung aber auch in der Nanofiltration in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden kann.

3. Ein etwa DIN A 4 großes Stück einer CREAMFILTER Membrane des Typs Z100S (Creavis GmbH, Marl) wurde mit einer 50 µm dicken Schicht einer Polymerlösung bestehend aus 15% Polyetherimid (Ultem 1000, GE Plastics) in N-Methylpyrrolidon durch einen Rakelauftrag beschichtet. Nach einer Vortrocknung von 10 Minuten wurde diese Membrane in einem wässrigen Fällmittelbad gefällt. Die so erhaltene Membrane kann nach einem Lösungsmittelaustausch getrocknet werden und anschließend für die UF verwendet werden.

4. Ein etwa DIN A4 großes Stück einer CREAMFILTER

Membrane Typ Z25S wurde mit einer PVA-Lösung in der Dip-Coating Technik behandelt. Die Lösung besteht aus: 2,5% Polyvinylalcohol und 1,0% β -Cyclodextrin in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung die einen pH-Wert von 9 aufweist. Nach der Beschichtung wird die Membrane noch ca. 1 h lang bei 150°C vernetzt und kann anschließend in der Pervaporation verwendet werden. Für eine genauere Beschreibung der eingesetzten Substanzen siehe DE 199 25 475 A1.

I. Eine gemäß Beispiel 2 hergestellte Membrane wurde eingesetzt um Polystyrol mit einer Molmasse von 2 000 g/mol bis 100 000 g/mol zurückzuhalten. Das Polystyrol lag in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel vor. Die Rückhalterate lag bei 99,2% mit einem Stoffstrom von $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ bei einem Druck von 20 bar. Die Rückhalterate einer keramischen Nanofiltrationsvergleichsmembrane lag mit 92% deutlich niedriger. Für diese Membrane war vom Hersteller ein Porenradius von 1 nm angegeben worden, was einem Cut Off von ca. 500 g/mol entsprechen sollte. Polymere lösungsmittelbeständige Nanofiltrationsmembranen hatten zu Beginn auch immer einen Rückhalt von > 99%. Dieser fiel aber im Laufe der Zeit (nach 2 Tagen) auf Werte unterhalb von 90% Rückhalt ab. Dies ging immer einher mit einem deutlichen Flussabfall.

II. Eine gemäß Beispiel 1 hergestellte Membrane wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter I. eingesetzt. Die polymere Schicht löste sich sehr schnell auf, und es konnte keine Trennung beobachtet werden.

III. Eine gemäß Beispiel 2 hergestellte Membrane mit einem PVDF-Träger wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter I. eingesetzt. Die Rückhalterate lag bei 98% mit einem Stoffstrom von $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

IV. Eine gemäß Beispiel 2 mit einem Polypropylen-Träger anstelle der keramischen CREAMFILTER Membran hergestellte Membran wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter I. eingesetzt. Die Rückhalterate lag bei 98% mit einem Stoffstrom von $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Dieser verschlechterte sich aber nach 48 h, da das Trägermaterial langsam durch das Lösungsmittel angegriffen wurde.

V. Eine gemäß Beispiel 2 hergestellte Membrane wurde für die Trennung von Polystyrol aus einer N-Methylpyrrolidon-Lösung eingesetzt. Die Rückhalterate lag bei 98% mit einem Stoffstrom von $1,2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Dieser war über 48 h konstant.

VI. Eine gemäß Beispiel 2 mit einem Polyetherimid-Träger anstelle der keramischen CREAMFILTER Membran hergestellte Membran wurde für die gleiche Trennaufgabe wie unter V. eingesetzt. Es konnte kein Rückhalt bestimmt werden, da das Trägermaterial durch das Lösungsmittel aufgelöst wurde.

VII. Eine gemäß Beispiel 3 hergestellte Membrane wurde für die Abtrennung von Katalysatorresten (Mittlere Partikelgröße ca. $0,05 \mu\text{m}$) aus einer Benzin-Fraktion verwendet. Der Rückhalt betrug 99% bei einem Stoffstrom von $15 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Dieser war über 48 h konstant.

VIII. Eine gemäß Beispiel 3 mit einem Polypropylen-Träger anstelle der keramischen CREAMFILTER Membran hergestellte Membrane wurde ebenfalls für die Abtrennung von Katalysatorresten aus einer Benzin-Fraktion verwendet. Der Rückhalt betrug zunächst 99% bei einem Stoffstrom von $5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Der Fluss stieg aber nach einigen Stunden an. Dies ging einher mit einer Abnahme des Rückhaltes. Nach dem Versuch konnte eine Veränderung (Quellung) des Trägermaterials festgestellt werden.

IX. Eine gemäß Beispiel 4 hergestellte Membrane wurde für die Trennung von Wasser und Acetonitril in der Pervaporation bei 70°C genutzt. Der Fluss an Wasser betrug $0,24 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei einem Trennfaktor von 2300.

X. Eine gemäß Beispiel 4 mit einem Polyacrylnitril (PAN) -Träger anstelle der keramischen CREAMFILTER Membran hergestellte Membrane wurde für die Trennung von Wasser und Acetonitril in der Pervaporation bei 70°C genutzt. Der Fluss an Wasser betrug $0,18 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei einem Trennfaktor von 2390.

[0064] Wie an Hand der Beispiele leicht zu sehen ist, zeigen Membranen, die einen Trägerwerkstoff aus Polymermaterial aufweisen einen deutlich schlechtere Langzeitstabilität als die erfindungsgemäßen Hybridmembrane.

[0065] Fig. 1 zeigt die Oberfläche einer erfindungsgemäßen Hybridmembran, hergestellt gemäß Beispiel 2. Deutlich ist die Ungleichmäßigkeit der Polymeroberfläche zu erkennen, die von den darunter liegenden keramischen Partikeln herrührt.

Patentansprüche

1. Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird.
2. Hybridmembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische stoffdurchlässige Trägerwerkstoff ein keramischer Verbundwerkstoff ist.
3. Hybridmembran gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Verbundwerkstoff auf einem anorganischen Träger basiert, auf dem und/oder in dem eine Suspension aus einer anorganischen Komponente und einem Sol verfestigt wurde.
4. Hybridmembran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennschicht eine gasdichte Polymerschicht ist.
5. Hybridmembran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die gasdichte Polymerschicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyvinylalkohol, Methylcellulose oder Celluloseacetat besteht.
6. Hybridmembran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die selektive Trennschicht eine poröse Trennschicht mit definierten Poren ist.
7. Hybridmembran gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren eine Größe von 0,5 bis 100 nm besitzen.
8. Hybridmembran gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren eine Größe von 1 bis 50 nm besitzen.
9. Hybridmembran gemäß zumindest einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die selektive Schicht aus einem Polyimid, einem Polyamid, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyolefin, Polyamidimid, Polyetherimid, Polysulfon oder Polyethersulfon besteht.
10. Hybridmembran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische Trägerwerkstoff ein Oxid ausgewählt aus Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 oder SiO_2 aufweist.
11. Hybridmembran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische Trägerwerkstoff ein Material, ausgewählt

aus Keramik, SiC, Si₃N₄, C, Glass, Metall oder Halbleitern aufweist.

12. Hybridmembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hybridmembran flexibel ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Hybridmembran mit einer selektiven Trennschicht, wobei die Membran einen anorganischen stoffdurchlässigen Trägerwerkstoff und polymeres Material aufweist, und die selektive Trennschicht durch das polymere Material gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung eines organischen Polymers auf den anorganischen Trägerwerkstoff aufgebracht und eine Polymerschicht auf dem Trägerwerkstoff gebildet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschicht durch Entfernen des Lösungsmittels bei einer Temperatur von 50 bis 350°C gebildet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschicht durch Fällung in einem Fällmittelbad gebildet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die gefällte Polymerschicht in einem nachfolgenden Schritt bei einer Temperatur von 50 bis 500°C getrocknet wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerwerkstoff sich bei der Temperaturbehandlung chemisch verändert.

18. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Membran in druckgetriebenen Membranprozessen.

19. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Membran in der Nanofiltration, Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Mikrofiltration.

20. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Membran in der Pervaporation bzw. in der Dampfpermeation.

21. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Membran in einem Membranreaktor.

22. Verwendung einer Hybridmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Membran in der Gastrennung.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

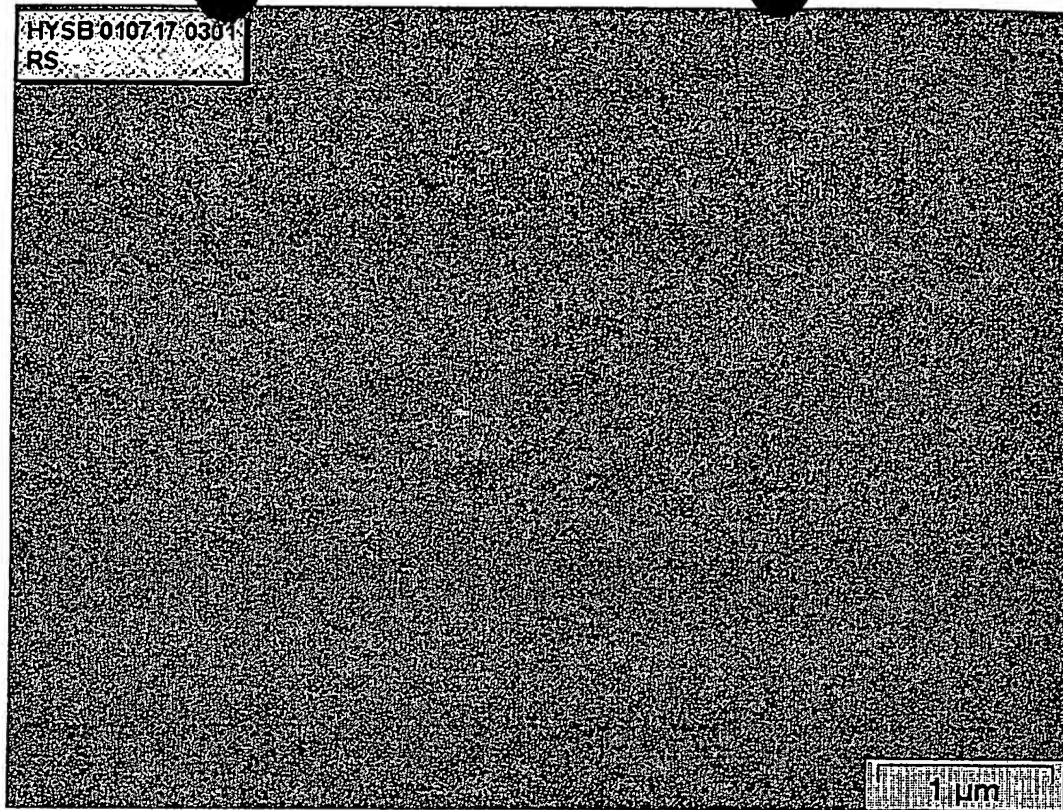


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.